annähernde Resultate, die wir als Hinweis für weitere genauere Untersuchungen andurch andeuten wollten.

Die Durchmesser der Oolithe der luxemb.-lothring. Minette schwanken zwischen 0.1 bis 0.5 m/m. Nehmen wir im Mittel einen Durchmesser von 0.3 m/m an, so finden wir für die untersuchte Minette selbst per m³ Minette eine Körnerzahl von 22 212 000 000 Körner, in der angereicherten Minette hingegen 40 739 000 000 Oolithkörner per m³.

Diese bieten der Reduktion im Hochofen:

1 m³ Minette als solche 6277 m²,
1 m³ Oolithkörner 11513 m²,

woraus die leichte Reduzierbarkeit der Minette im Hochofen gegenüber anderen kompakten Eisenerzen abgeleitet werden kann.

Die Oolithen unserer Minette.

P. Schiltz.

Herr Knaff lenkt durch seine Arbeiten erneut unsere Aufmerksamkeit auf die Oolithe unserer Minette. Trotzdem dieses Mineral das Fundament unserer Hauptindustrie bildet, kennen wir dasselbe noch gar nicht, weder in Bezug auf seine Herkunft noch auf seine mineralogische Zusammensetzung hin. Zu begrüßen sind die wertvollen Arbeiten unseres hochgeschätzten Mitgliedes Hr. Knaff, welche wohl dazu beitragen, erneut das wissenschaftliche Interesse für die Minette wachzurufen.

* * *

Es lohnt sich vielleicht in kurzen Zügen die Hauptdaten der Minetteforschung an uns vorübergleiten zu lassen und zwar

1° In Bezug auf die mineralogische Zusammensetzung;
2° » auf die Oolithbildung in neuerm Lichte.

A) Mineralogische Zusammensetzung:

Chronologisch geordnet mögen die Daten folgen:

Berthier 1828

kommt zu folgenden Resultaten:
Eisenoxydhydrat, Eisenoxyd (H_2O-frei) } in den Oolithen.
Kohlensaures Eisenoxydul in blauen und grünen Erzen.
Manganoxydhydrat.
P_2O_5 gebunden teils an Fe und CaO.

Chamosit mit folgender Zusammensetzung:

FeO	74.7
SiO_2	12.4
Al_2O_3	7.8
H_2O	5.1

Eisenschüssiger oft kalkiger Ton } im Bindemittel.
Kalk }

Karsten 1828

bekennt sich gleich Berthier zu dem Mineral Chamosit, dem er aber folgende Zusammensetzung beimißt:

Fe_2O_3	49.03
FeO	35.85
CO_2	11.09
P_2O_5	4.03

Gibt erste Kunde vom Magnetit.

Jacquot 1849

Langlois 1850

finden ähnliche Zusammensetzung wie Berthier, geben ihrem Chamosit aber folgende Zusammensetzung:

FeO	69.2
SiO_2	18.4
Al_2O_3	4.8
H_2O	7.6

Zirkel in seiner Mineralogie gibt für Chamosit folgende Zusammensetzung an:

FeO	38—42
SiO_2	26
Al_2O_3	19
MgO	3—4
H_2O	11—13

Gleichfalls führt er an, daß Chamosit für sich allein oder mit Eisenerzen gemengt kleine oolithische Körner bildet.

Tschermak gibt folgende Erklärung:

Chamosit, ein basisches Silikat, Magnesium und Aluminium, meist auch Eisen enthaltend, bildet ein grünes, dichtes Mineral, das zugleich mit Magnetit in den oolitischen Eisenerzen vorkommt.

Nach diesen Definitionen ist also die Zusammensetzung von Karsten hinfällig und nach Umrechnung der angegebenen Analysen von Berthier, Jacquot und Langlois

hätte das von ihnen als Chamosit erkanntes Mineral folgende Zusammensetzung:

Berthier		Jacquot—Langlois	
Fe_3O_4	37.48	Fe_3O_4	31.5
FeO	40	FeO	40
SiO_2	28.5	SiO_2	35.9
Al_2O_3	18	Al_2O_3	9
H_2O	13.5	H_2O	15

Die so umgerechnete Analyse von Berthier entspricht ziemlich genau den Angaben Zirkels, während jene von Jacquot zu hoch in SiO_2 ist, so daß für diese Analyse noch Verunreinigung durch kieseliges Bindemittel anzunehmen ist.

Kenngott 1853

gibt an, daß das Berthier zu Ehren Berthiérine genannte Chamosit, nur ein mechanisches Gemenge sei. Diese seine Ansicht geht jedenfalls zu weit, denn das Mineral entspricht ziemlich genau den Anforderungen der Mineralogie.

Jacquot
Terquem
Barrê } *1868*

kommen zu folgenden Schußfolgerungen:

Die Oolithe bestehen aus Eisenhydroxyd. Das Bindemittel derselben ist im ursprünglichen Zustand durch ein Tonerde-Eisenoxydulsilikat grün gefärbt. Im blauen Erz sind die Oolithe durch ein Eisenoxydulsilikat gebildet.

Habets 1873

macht auf folgende akzessorischen Begleitmineralien aufmerksam:

Zinkblende
Bleiglanz
Kupferkies
Schwerspat

Braconnier 1879

gibt an, daß die Aufbaumasse der Oolithe sich konzentrisch um einen zentralen kleinen Kern gelegt hat und daß der reine Oolith folgende Zusammensetzung hat:

SiO_2	6.7
Al_2O_3	2.8
Fe_2O_3	75.2
MgO	0.3
P_2O_5	1.6

Braconnier gleich Jacquot macht auf den zunehmenden Oxydulgehalt mit der Tiefe aufmerksam.

Schmidt 1886

v. Werveke 1887

nehmen als Bindemittel der Oolithe ein grünes Mineral Thuringit oder Cronstedtit an.

Thuringit		Cronstedtit	
SiO_2	22—23.7	SiO_2	17.5—22
Al_2O_3	16—18	Al_2O_3	0,00
Fe_2O_3	14—15	Fe_2O_3	30—43
FeO (MgO, MnO)	—33	FeO	25—38
H_2O	10—11	MgO	4—5
		MnO	—3
		H_2O	8—11

Beide Autoren nehmen P_2O_5 als gebunden in Form von wasserhaltigem phosphorsaurem Eisen. Gleichzeitig berichtet v. Werveke über das Kieselsäuregerüst der Oolithe. Nimmt Chamosit als ein Gemenge von Magnetit und Thuringit an. Gibt gleichzeitig Kenntnis von dem im schwarzen Lager massenhaft auftretenden Eisenkies.

Bourgeat 1890

gibt an, daß alle Oolithe ein org. Gerüst von Bryozoen und kleinen Korallen haben.

Bleicher 1892

schließt sich Bourgeat an, erweitert aber, indem er als Kern gleichfalls Quarz und Bruchstücke org. Reste von Bryozoen, Foraminiferen und Muscheln gelten läßt. Seine Untersuchungen bestätigen das Kieselsäuregerüst von v. Werveke.

Rothpletz 1892

bestreitet die Angaben Bleichers und spricht sich für Spaltalgen aus.

Lacroix 1893

gibt an, daß die Oolithe konzentrisch schaligen Bau haben und daß ihr Kern oft von einem Chlorit- (Chamosit) täfelchen gebildet ist.

Tabary, Césaro 1893
Bleicher 1894
Stelzner 1895
Hoffmann 1896

bringen Nachweis für Magnetit.

Blum 1899

berichtet über Vanadin in der Minette.

Knaff 1927

gibt für die reinen Oolithe folgende Zusammensetzung an, welche Zusammensetzung im Vergleich mit den Resultaten Braconniers sehr große Übereinstimmung ausweist:

	Braconnier	Knaff
SiO_2	6.7	7.1
Al_2O_3	2.8	5.03
Fe_2O_3	75.2	78.67
MgO	0.3	1.90
P_2O_5	1.6	1.76
Mn_2O_3		0.64
CaO		4.98

Jedenfalls ist der Ansicht Braconniers beizupflichten, daß CaO, MgO, Mn_2O_3 und P_2O_5 nicht als Elementarbestandteile der Oolithe zu betrachten sind. Tritt Fe_3O_4 auf, so hat dieses auch als Fremdkörper zu gelten.
Bildungselemente der Oolithe sind:

SiO_2, Al_2O_3, FeO und Fe_2O_3.

* * *

B) Die Oolithenbildung:

Bleicher 1894

Les conditions favorables à la formation du minerai oolithique sont:
La présence simultanée en un point
a) de fer dissous ou à l'état de suspension,
b) de silice et
c) d'alumine.
Par le jeu combiné de ces trois éléments, que l'eau de la mer pouvait contenir en proportion variable, le dépôt a pu s'effectuer.
Al_2O_3 et SiO_2 à l'état gélatineux fixent très bien (surtout Al_2O_3) le Fe des solutions ferrugineuses.
SiO_2 et Al_2O_3 ont peu à peu englobé dans un réseau tout le Fe qui se présentait et plus tard seulement dans cette sorte d'écume demi-solide ferrugineuse et siliceuse, les oolithes se sont formées par condensation de SiO_2 et Al_2O_3 en couches concentriques autour d'un centre d'attraction (grain de sable, débris organiques).
Les oolithes résultent en effet d'une sorte de condensation du Fe dans la masse silico-ferrugineuse.

Stanislas, Meunier, 1894

Le rôle fixateur de Al_2O_3 entre seulement en jeu lorsque les couches se sont déjà déposées.

C'est donc postérieurement par métasomatose lente que des formations primitivement calcaires se sont transformées en limonite.

In folgendem jedoch werden wir die Anschauungen kennen lernen, welche auch den neuesten Forschungen der Kolloidal-Chemie gerecht werden.

* * *

Man kann folgende Arten von Oolithen unterscheiden:

a) ohne eigentlichen Kern;
b) ohne fremden Kern;
c) mit fremdem Kern.

Alle drei Arten sind aber durch kolloidchemische Prozesse gebildet worden.

In Bezug auf die Zufuhr des Eisengehaltes lassen sich zwei Anschauungen ins Feld führen.

I. Der Fe-Gehalt ist sekundär, dann liegt folgender Fall vor: gerundete Kalkkörner mit schaligem Aufbau haben später Eisen aufgenommen durch Infiltration, d. h. es liegt eine metasomatische Umwandlung vor.

II. Der Fe-Gehalt ist primär.

Hier liegen drei Bildungsmöglichkeiten vor:

a) abgerollte Brauneisenstückchen;
b) runde Neubildungen aus kolloidalem Eisenoxyhydrat.

In beiden Fällen bildete sich erst später die konzentrische Hülle heraus.

c) es handelt sich um primäre Oolithe, d. h. Gebilde, welche den Fe-Gehalt und die Struktur schon bei der Entstehung erhielten.

Letztere Ansicht wird für die Minetteoolithe von Smyth, Reis, Hoffmann, Berg und Scheibe angenommen.

Nach Scheibe sind die Brauneisenoolithe kolloide Ausscheidungen von Fe_2O_3, SiO_2 und Al_2O_3 unter Adsorption von Ca, Mg, Mn, P, S, usw. Diese Ansicht findet eine große Stütze durch Untersuchungen von Cornu und Lazarevic, welche beweisen, daß Eisenoxydhydrat und Tonerdekieselsäuregele sehr geeignete Adsorptionsmedien sind.

Primär sind folglich Fe_2O_3, SiO_2, Al_2O_3, sekundär dagegen die Begleitmineralien.

Zwei Perioden sind bei der Oolithbildung zu unterscheiden:

a) Gelbildung durch Fe_2O_3, SiO_2, Al_2O_3;
b) Adsorptionsverbindungen.

Nach Gibbs tritt Adsorption durch ein Gel erst dann ein, wenn die Oberflächenspannung durch Stoffaufnahme verringert wird,

d. h. wenn die Körpermasse sich vergrößert, wodurch die Oberfläche relativ verringert wird.

Also solange Verschmelzung der kleinen Gelkügelchen stattfindet, kann keine Adsorption stattfinden, erst von einer bestimmten Körpergröße an, wo der Oberfläche auch ein ganz bestimmter Betrag zufällt, beginnt die Aufnahme der Fremdkörper, d. h. findet Adsorption statt.

Welche Verhältnisse für Oberfläche bei Kugeln bestehen, die gleiches Volumen wie die erste haben, zeigt folgende Tabelle:

Radius	Anzahl der Kugeln die gleiches Volumen haben	Summe der Oberflächen
100 mm	1	0.001256 m^2
10 mm	1.000	0.01256 ,,
1 mm	1.000.000	0.1256 ,,
1 dmm	1.000.000.000	1.256 ,,
1 cmm	1.000.000.000.000	12.56 ,,
1 μ	1.000.000.000.000.000	125.6 ,,
1 $\mu\mu$	1.000.000.000.000.000.000.000	125600. ,,

Aufbau und Zusammensetzung der Oolithe lassen nur kolloidchemische Vorgänge gelten.

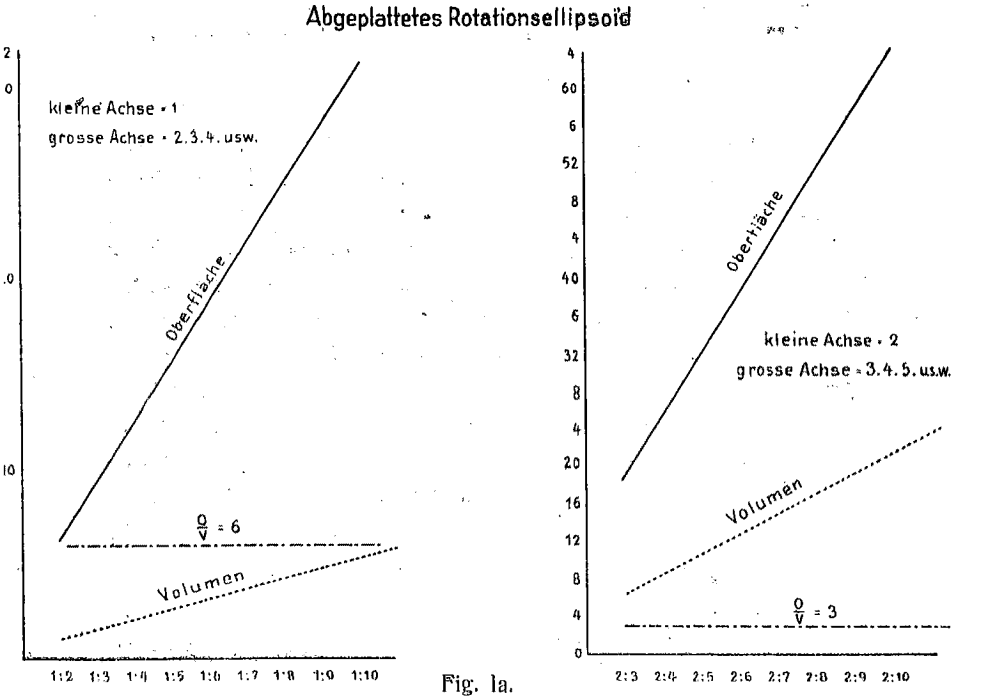


Fig. 1a.

Läge der Bildung ein echt chemischer Niederschlag zu Grunde, dann müßte 1°) die Oolithhülle im Innern eng an den Kern, der unregelmäßig gestaltet ist, angeschmiegt sein.

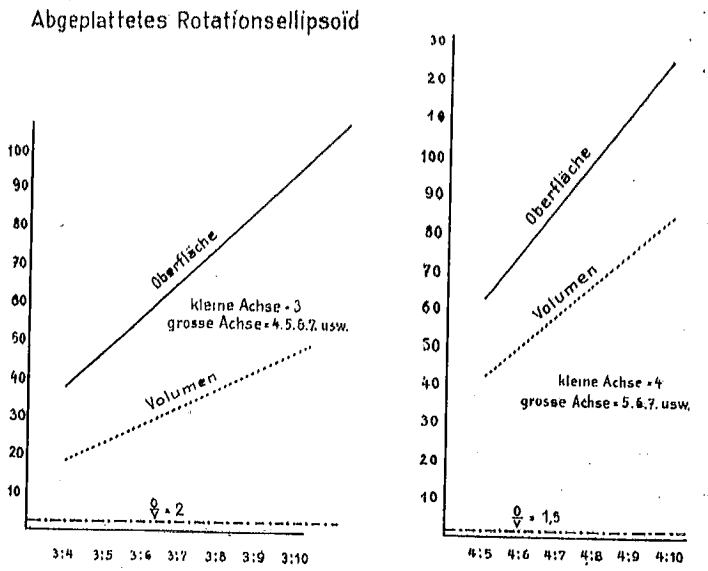


Fig. 1 b.

2°) es könnten nur geschichtete Ablagerungen entstehen, denn bei rein chemischen Niederschlägen ist keine Ursache und keine Kraft vorhanden, um kugelige oder ellipsoïde Formen von Fe_2O_3 oder anderer Verbindungen zu bilden. Bei kolloider Ausflockung hingegen treten die Kräfte der Oberflächenenergie auf, welche die Oberfläche zu verkleinern suchen, was besonders rationell durch Zusammenschluß einer größeren Anzahl kleinerer Kugeln geschieht. Die Oberflächenspannung arbeitet folglich auf eine ganz bestimmte Gestalt und auf ein bestimmtes Volumen hin.

Am geeignetsten für diesen Prozeß ist jedenfalls die Kugelgestalt, denn nur bei diesem Körper fällt schon bald beim Größerwerden des Radius das Verhältnis $\frac{O}{V}$ unter 1, während beim Rotationsellipsoid nur bei Annäherung an die Kugelform sich $\frac{O}{V}$ dem Werte 1 nähert. (Diagramm).

Sollen also bald nach der Ausflockung Adsorptionserschei-

nungen auftreten, d. h. soll in kurzer Zeit der Wert $\frac{O}{V}$ unter 1 liegen, um dem Gibbs'schen Satz Genüge zu leisten, dann muß

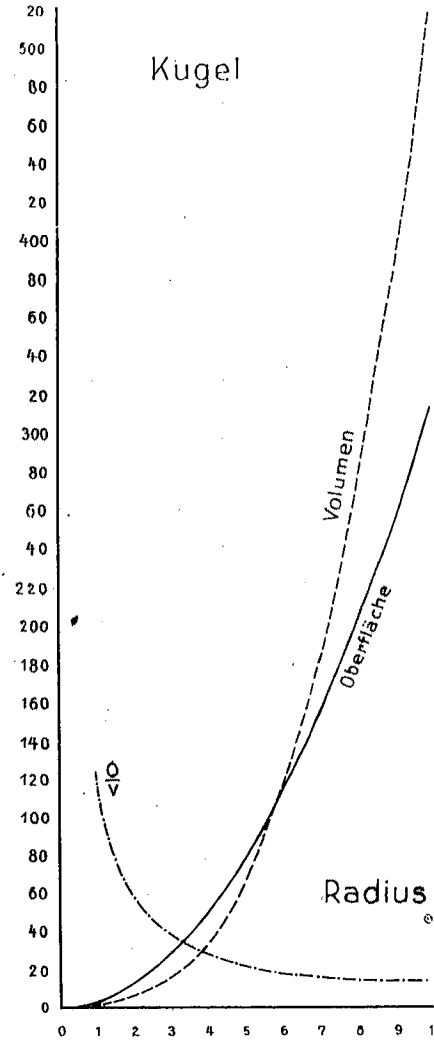


Fig. II.

Kugelgestalt die Urform der Oolithe sein. Abgeplattete Rotationsellipsoïde können nie als Urform bei unserer Oolithbildung auftreten, denn bei diesen Körperformen überwiegt stets die Oberflächenenergie, wie die Diagramme zeigen. Treten sie trotzdem auf, so sind sie eine Folge der mechanischen Aufbereitung.

Die Gelkügelchen infolge Adhäsion setzen sich an die Brauneisenbrocken oder an die fremden Kerne, die von der Meeresbrandung oder von Strömungen aufgewirbelt werden und suchen dieselben vollständig zu umschließen.

Die absolute Größe der Oolithe wird bewirkt durch die Stärke der Wasserbewegung und die raschere oder langsamere Sedimentation, die den Kügelchen nur eine bestimmte Zeit zur Ausbildung läßt, ehe sie in ein Bindemittel eingebettet werden.

Nach Weigelt haben wir den Ort der Oolithbildung in den Buchten, im Strömungsschatten der Brandungszone und der Untiefen, in flachem sonnigem Wasser zu suchen.

Bei Ebbe liegen diese Meeresteile trocken und soweit die Oolithe an der Oberfläche liegen, werden sie entwässert, platzen und springen und die entstehenden Bruchteile geben Kerne für frische Oolithe ohne fremden Kern.

Dieser Teil des Meeres als Ort häufigster Bewegung kann infolge der intensiven mechanischen Arbeit, die hier stattfindet, leicht die ursprünglich kugelörmigen Oolithe in die abgeplattete ellipsoïde Form überführen.

* * *

Die verschiedene Farbe der Lager läßt sich nach Weigelt folgendermaßen erklären:

In den Untiefen bildet sich sandiges, graues und braunes Brandungserz, also ein Erz das hoch SiO_2 haltig ist.

Nach Eindeckung der Untiefen können dann rote kalkreiche feinkörnige Eisenlager sich bilden. Geringe Änderungen in der Strömungsrichtung genügen, um über das feinkörnige Erz ein toniges Zwischenmittel zu legen.

Diese Ansicht kann auch im Hinblick auf unsere Lager Anwendung finden, denn ihre Farbe und ihre Elemente stimmen mit obiger Ansicht überein.

Lager	Hussigny			Differdingen Rollingen			Esch			Rümelingen Düdelingen		
	Fe	CaO	SiO_2	Fe	CaO	SiO_2	Fe	CaO	SiO_2	Fe	CaO	SiO_2
Rotkalkig. .	25	21	11	30	20	10	31	15	8	28 gelbes	22	5
Rotes Lager	39	6	13	37	7	14	—	—	—	36	15	7
graues ,,	36	1	18	40	5	15	31	18	9	33	16	7
braunes ,,	—	—	—	—	—	—	41	4	13			
schwarzes ,,	41	1	13	39	5	16	40	6	14			
grünes ,,	?	?	?									

Al_2O_3 3.5 — 7.00% im ganzen Bezirk.

Es bildeten sich also zuerst in den Untiefen die braunen und grauen Lager, die in der Folge eingedeckt wurden und alsdann die kalkreicheren oberen Lager.

* * *

In unserer letzten Sitzung wurde nun auch die Bindung des Phosphors besprochen. Cameron und Hurst sind nun durch umfangreiche Versuche zu der Feststellung gekommen, daß Ferriphosphat viel leichter und weitgehender durch H_2O hydrolisiert wird als Kalkphosphat, sa daß es als große Wahrscheinlichkeit gilt, daß selbst in Böden mit viel mehr Fe_2O_3 und Al_2O_3 als CaO und MgO doch die Hauptmenge P_2O_5 an CaO und MgO gebunden enthalten und zwar in Form von schwerlöslichem Trikalkphosphat, das aber leicht adsorbiert wird von Gelen, wie z. B. wasserhaltiges Eisenoxydsilikat.

Hr. Knaff gibt für reine Oolithe folgende Zusammensetzung an:

Fe_2O_3	78.67
Mn_2O_3	0.64
SiO_2	7.10
Al_2O_3	5.03
CaO	4.98
MgO	1.90
P_2O_5	1.76,

mit dem Hinweis daß P_2O_5 an Fe gebunden ist, jedoch genügen um 1.76 P_2O_5 als Tricalciumphosphat zu binden bereits 2.10% CaO, so daß noch ein beträchtlicher Überschuß an Kalk zugegen ist.

Der Annahme von Cameron und Hurst, die sich auf ausgedehnte Versuche stützt, können wir also beipflichten und den Phosphor an Kalk gebunden annehmen.